



⑯ BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES

PATENT- UND

MARKENAMT

# Offenlegungsschrift

## DE 199 56 539 A 1

⑯ Int. Cl. 7:

C 08 L 67/02

C 08 L 69/00

C 08 L 55/02

DE 199 56 539 A 1

⑯ Aktenzeichen: 199 56 539.2

⑯ Anmeldetag: 24. 11. 1999

⑯ Offenlegungstag: 31. 5. 2001

⑯ Anmelder:

BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

⑯ Erfinder:

Weber, Martin, Dr., 67487 Maikammer, DE;  
Heckmann, Walter, Dr., 69469 Weinheim, DE

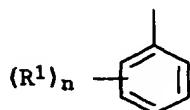
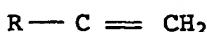
DE 199 56 539 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑯ Thermisch stabile Polyesterformmassen

⑯ Thermoplastische Formmassen, enthaltend als wesentliche Komponenten  
A) 2 bis 97,9 Gew.-% mindestens eines Polyesters  
B) 0 bis 95,9 Gew.-% mindestens eines Polycarbonats  
C) 1 bis 80 Gew.-% mindestens eines Ppropfpolymerisats, aufgebaut aus  
c<sub>1</sub>) 40 bis 80 Gew.-% einer Ppropfgrundlage aus einem kautschukelastischen Polymeren auf Basis von Alkylacrylaten mit 1 bis 8 C-Atomen im Alkylrest und mit einer Glasübergangstemperatur von unter 10°C  
c<sub>2</sub>) 20 bis 60 Gew.-% einer Ppropfaulage aus  
c<sub>21</sub>) 60 bis 95 Gew.-% Styrol oder substituierten Styrolen der allgemeinen Formel I

der Gewichtsprozente der Komponenten A) bis F) 100% ergeben.

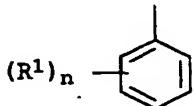
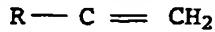


worin R einen Alkylrest mit 1 bis 8 C-Atomen oder ein Wasserstoffatom und R<sup>1</sup> einen Alkylrest mit 1 bis 8 C-Atomen darstellen und n den Wert 1, 2 oder 3 hat und  
c<sub>22</sub>) 5 bis 40 Gew.-% mindestens eines ungesättigten Nitrits,  
D) 1 bis 80 Gew.-% eines Copolymerisats aus  
d<sub>1</sub>) 60 bis 95 Gew.-% Styrol oder substituierten Styrolen der allgemeinen Formel I oder deren Mischungen  
d<sub>2</sub>) 5 bis 40 Gew.-% mindestens eines ungesättigten Nitrits,  
E) 0,1 bis 10 Gew.-% eines Epoxyharzes  
F) 0 bis 80 Gew.-% weiterer Zusatzstoff, wobei die Summe

## Beschreibung

## Thermoplastische Formmassen, enthaltend als wesentliche Komponenten

5      A) 2 bis 97,9 Gew.-% mindestens eines Polyesters  
       B) 0 bis 95,9 Gew.-% mindestens eines Polycarbonats  
       C) 1 bis 80 Gew.-% mindestens eines Ppropfpolymerisats, aufgebaut aus  
           c<sub>1</sub>) 40 bis 80 Gew.-% einer Ppropfgrundlage aus einem kautschukelastischen Polymeren auf Basis von Alkyl-  
           acrylaten mit 1 bis 8 C-Atomen im Alkylrest und mit einer Glasübergangstemperatur von unter 10°C  
 10     c<sub>2</sub>) 20 bis 60 Gew.-% einer Ppropfaulage aus  
           c<sub>21</sub>) 60 bis 95 Gew.-% Styrol oder substituierten Styrolen der allgemeinen Formel I



I

15     worin R einen Alkylrest mit 1 bis 8 C-Atomen oder ein Wasserstoffatom und R<sup>1</sup> einen Alkylrest mit 1 bis  
 20    8 C-Atomen darstellen und n den Wert 1, 2 oder 3 hat und  
       c<sub>22</sub>) 5 bis 40 Gew.-% mindestens eines ungesättigten Nitrils,  
       D) 1 bis 80 Gew.-% eines Copolymerisats aus  
           d<sub>1</sub>) 60 bis 95 Gew.-% Styrol oder substituierten Styrolen der allgemeinen Formel I oder deren Mischungen  
           d<sub>2</sub>) 5 bis 40 Gew.-% mindestens eines ungesättigten Nitrils,  
 25    E) 0,1 bis 10 Gew.-% eines Epoxyharzes  
       F) 0 bis 80 Gew.-% weiterer Zusatzstoffe, wobei die Summe der Gewichtsprozente der Komponenten A) bis F)  
           100% ergibt.

Außerdem betrifft die Erfindung die Verwendung der erfindungsgemäßen Formmassen zur Herstellung von Formkörpern jeglicher Art und die hierbei erhältlichen Formkörper.

30     Polymermischungen finden in der Technik zunehmendes Interesse, da sie maßgeschneiderte Eigenschaftskombinationen bieten. Von besonderem Interesse sind dabei Polymermischungen aus unverträglichen Polymeren, die ungewöhnliche Eigenschaftskombinationen aufweisen.

35     Polymermischungen auf Basis von Polyester und Polycarbonaten sind seit Jahren bekannt (US 4,522,797, 4,764,556, 4,897,448, EP-A 180 648, DE-A 33 02 124). Die technisch wichtigen Produkte enthalten zur Verbesserung der Zähigkeit, insbesondere bei tiefen Temperaturen, auch Schlagzähmodifizier, wobei bevorzugt MBS-Modifizier, Acrylat-Ppropfkautschuke sowie Ethylenkopolymer mit polaren Comonomeren verwendet werden.

40     Blends auf Basis von Polyester und Styrolcopolymeren sind ebenfalls bekannt (DE-A 34 03 576, EP-A 310 976, EP-A 310 977, EP-A 310 978). Weiterhin sind Mischungen aus Polyester und mindestens zwei Kautschuken unterschiedlicher Partikelgröße, welche sich durch gute Zähigkeit auszeichnen, aus der DE-A 37 33 839 bekannt.

45     Für viele Anwendungen besteht noch Bedarf an Polymermischungen auf Basis von Polyester und Polycarbonat bzw. Styrolcopolymeren, welche sich durch gute Zähigkeit, hohe Dimensionsbeständigkeit und gute Dauergebrauchsbeständigkeit auszeichnen.

50     Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, Polyesterformmassen zur Verfügung zu stellen, die verbesserte mechanische Eigenschaften (insbesondere Zähigkeit) und Dauergebrauchsbeständigkeit aufweisen. Demgemäß wurden die eingangs definierten Formmassen gefunden. Bevorzugte Ausführungsformen sind den Unteransprüchen zu entnehmen.

55     Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß die eingangs erwähnten thermoplastischen Formmassen, die als wesentlichen Bestandteil Epoxy-Harze enthalten, gegenüber dem Stand der Technik ein verbessertes Eigenschaftsprofil bezüglich Zähigkeit und Dauergebrauchsbeständigkeit aufweisen.

50     Als Komponente (A) enthalten die erfindungsgemäßen Formmassen 2 bis 97,9, bevorzugt 5 bis 90,8 und insbesondere 10 bis 81,5 Gew.-% eines thermoplastischen Polyesters.

60     Allgemein werden Polyester A) auf Basis von aromatischen Dicarbonsäuren und einer aliphatischen oder aromatischen Dihydroxyverbindung verwendet.

65     Eine erste Gruppe bevorzugter Polyester sind Polyalkylenterephthalate, insbesondere mit 2 bis 10 C-Atomen im Alkoholteil.

60     Derartige Polyalkylenterephthalate sind an sich bekannt und in der Literatur beschrieben. Sie enthalten einen aromatischen Ring in der Hauptkette, der von der aromatischen Dicarbonsäure stammt. Der aromatische Ring kann auch substituiert sein, z. B. durch Halogen wie Chlor und Brom oder durch C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppen wie Methyl-, Ethyl-, i- bzw. n-Propyl- und n-, i- bzw. t-Butylgruppen.

65     Diese Polyalkylenterephthalate können durch Umsetzung von aromatischen Dicarbonsäuren, deren Estern oder anderen esterbildenden Derivaten mit aliphatischen Dihydroxyverbindungen in an sich bekannter Weise hergestellt werden.

60     Als bevorzugte Dicarbonsäuren sind 2,6-Naphthalindicarbonsäure, Terephthalsäure und Isophthalsäure oder deren Mischungen zu nennen. Bis zu 30 mol-%, vorzugsweise nicht mehr als 10 mol-% der aromatischen Dicarbonsäuren können durch aliphatische oder cycloaliphatische Dicarbonsäuren wie Adipinsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Dodecanidisäuren und Cyclohexanedicarbonsäuren ersetzt werden.

65     Von den aliphatischen Dihydroxyverbindungen werden Diole mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, insbesondere 1,2-Ethandiol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, 1,4-Hexandiol, 1,4-Cyclohexandiol, 1,4-Cyclohexanidmethanol und Neopentylglykol oder deren Mischungen bevorzugt.

# DE 199 56 539 A 1

Als besonders bevorzugte Polyester (A) sind Polyalkylenterephthalate, die sich von Alkandiolen mit 2 bis 6 C-Atomen ableiten, zu nennen. Von diesen werden insbesondere Polyethylenterephthalat, Polypropylenterephthalat und Polybutylenterephthalat oder deren Mischungen bevorzugt. Weiterhin bevorzugt sind PET und/oder PBT, welche bis zu 1 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 0,75 Gew.-% 1,6-Hexandiol und/oder 2-Methyl-1,5-Pentandiol als weitere Monomereinheiten enthalten.

Die Viskositätszahl der Polyester (A) liegt im allgemeinen im Bereich von 50 bis 220, vorzugsweise von 80 bis 160 (gemessen in einer 0,5 gew.-%igen Lösung in einem Phenol/o-Dichlorbenzolgemisch (Gew.-Verh. 1 : 1 bei 25°C) gemäß ISO 1628).

Insbesondere bevorzugt sind Polyester, deren Carboxylengruppengehalt bis zu 100 mval/kg, bevorzugt bis zu 50 mval/kg und insbesondere bis zu 40 mval/kg Polyester beträgt. Derartige Polyester können beispielsweise nach dem Verfahren der DE-A 44 01 055 hergestellt werden. Der Carboxylengruppengehalt wird üblicherweise durch Titrationsverfahren (z. B. Potentiometrie) bestimmt.

Insbesondere bevorzugt sind Formmassen enthalten als Komponente A) eine Mischung aus Polyestern, welche verschiedene von PBT sind, wie beispielsweise Polyethylenterephthalat (PET). Der Anteil z. B. des Polyethylenterephthalates beträgt vorzugsweise in der Mischung bis zu 50, insbesondere 10 bis 30 Gew.-%, bezogen auf 100 Gew.-% A).

Weiterhin ist es vorteilhaft PET Rezyklate (auch scrap-PET genannt) gegebenenfalls in Mischung mit Polyalkylenterephthalaten wie PBT einzusetzen.

Unter Rezyklaten versteht man im allgemeinen:

1) sog. Post Industrial Rezyklat: hierbei handelt es sich um Produktionsabfälle bei der Polykondensation oder bei der Verarbeitung z. B. Angüsse bei der Spritzgußverarbeitung, Anfahrtsware bei der Spritzgußverarbeitung oder Extrusion oder Randabschnitte von extrudierten Platten oder Folien.

2) Post Consumer Rezyklat: hierbei handelt es sich um Kunststoffartikel, die nach der Nutzung durch den Endverbraucher gesammelt und aufbereitet werden. Der mengenmäßig bei weitem dominierende Artikel sind blasgeformte PET Flaschen für Mineralwasser, Softdrinks und Säfte.

Beide Arten von Rezyklat können entweder als Mahlgut oder in Form von Granulat vorliegen. Im letzteren Fall werden die Rohrezyklate nach der Auf trennung und Reinigung in einem Extruder aufgeschmolzen und granuliert. Hierdurch wird meist das Handling, die Rieselfähigkeit und die Dosierbarkeit für weitere Verarbeitungsschritte erleichtert.

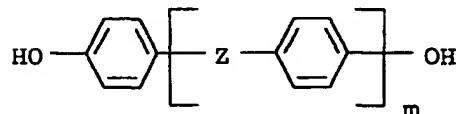
Sowohl granulierte als auch als Mahlgut vorliegende Rezyklate können zum Einsatz kommen, wobei die maximale Kantenlänge 6 mm, vorzugsweise kleiner 5 mm betragen sollte.

Aufgrund der hydrolytischen Spaltung von Polyestern bei der Verarbeitung (durch Feuchtigkeitsspuren) empfiehlt es sich, das Rezyklat vorzutrocknen. Der Restfeuchtegehalt nach der Trocknung beträgt vorzugsweise 0,01 bis 0,7, insbesondere 0,2 bis 0,6%.

Als weitere Gruppe sind voll aromatische Polyester zu nennen, die sich von aromatischen Dicarbonsäuren und aromatischen Dihydroxyverbindungen ableiten.

Als aromatische Dicarbonsäuren eignen sich die bereits bei den Polyalkylenterephthalaten beschriebenen Verbindungen. Bevorzugt werden Mischungen aus 5 bis 100 mol-% Isophthalsäure und 0 bis 95 mol-% Terephthalsäure, insbesondere Mischungen von etwa 80% Terephthalsäure mit 20% Isophthalsäure bis etwa äquivalente Mischungen dieser beiden Säuren verwendet.

Die aromatischen Dihydroxyverbindungen haben vorzugsweise die allgemeine Formel



in der Z eine Alkylen- oder Cycloalkylengruppe mit bis zu 8 C-Atomen, eine Arylengruppe mit bis zu 12 C-Atomen, eine Carbonylgruppe, eine Sulfonylgruppe, ein Sauerstoff- oder Schwefelatom oder eine chemische Bindung darstellt und in der m den Wert 0 bis 2 hat. Die Verbindungen I können an den Phenylengruppen auch C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl- oder Alkoxygruppen und Fluor, Chlor oder Brom als Substituenten tragen.

Als Stammkörper dieser Verbindungen seien beispielsweise

Dihydroxydiphenyl,  
Di-(hydroxyphenyl)alkan,  
Di-(hydroxyphenyl)cycloalkan,  
Di-(hydroxyphenyl)sulfid,  
Di-(hydroxyphenyl)ether,  
Di-(hydroxyphenyl)keton,  
Di-(hydroxyphenyl)sulfoxid,  
α,α'-Di-(hydroxyphenyl)-dialkylbenzol,  
Di-(hydroxyphenyl)sulfon, Di-(hydroxybenzoyl)benzol,  
Resorcin und

Hydrochinon sowie deren kernalkylierte oder kernhalogenierte Derivate genannt.

Von diesen werden

4,4'-Dihydroxydiphenyl,  
2,4-Di-(4'-hydroxyphenyl)-2-methylbutan,  
α,α'-Di-(4-hydroxyphenyl)-p-diisopropylbenzol,  
2,2-Di(3'-methyl-4'-hydroxyphenyl)propan und

2,2-Di-(3'-chlor-4'-hydroxyphenyl)propan,  
sowie insbesondere  
2,2-Di-(4'-hydroxyphenyl)propan,  
2,2-Di(3',5-dichlordihydroxyphenyl)propan,  
5 1,1-Di-(4'-hydroxyphenyl)cyclohexan,  
3,4'-Dihydroxybenzophenon,  
4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon und  
2,2-Di(3',5'-dimethyl-4'-hydroxyphenyl)propan  
oder deren Mischungen bevorzugt.

10 Selbstverständlich kann man auch Mischungen von Polyalkylterephthalaten und vollaromatischen Polyestern einsetzen. Diese enthalten im allgemeinen 20 bis 98 Gew.-% des Polyalkylterephthalates und 2 bis 80 Gew.-% des vollaromatischen Polyesters.

Selbstverständlich können auch Polyesterblockcopolymere wie Copolyetherester verwendet werden. Derartige Produkte sind an sich bekannt und in der Literatur, z. B. in der US-A 3 651 014, beschrieben. Auch im Handel sind entsprechende Produkte erhältlich, z. B. Hytrel® (DuPont).

15 Als Komponente B) können die Formmassen erfindungsgemäß mindestens ein Polycarbonat in Mengen von 0 bis 95,9, vorzugsweise 5 bis 90,8 und insbesondere von 10 bis 81,5 Gew.-% enthalten.

Bevorzugt werden als Komponente B) halogenfreie Polycarbonate eingesetzt. Geeignete halogenfreie Polycarbonate sind beispielsweise solche auf Basis von Diphenolen der allgemeinen Formel

20

25 worin Q eine Einfachbindung, eine C<sub>1</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkylen-, eine C<sub>2</sub>- bis C<sub>3</sub>-Alkyldien-, eine C<sub>3</sub>- bis C<sub>6</sub>-Cycloalkylidengruppe, eine C<sub>6</sub>- bis C<sub>12</sub>-Arylengruppe sowie -O-, -S- oder -SO<sub>2</sub>- bedeutet und m eine ganze Zahl von 0 bis 2 ist.

Die Diphenole können an den Phenylresten auch Substituenten haben wie C<sub>1</sub>- bis C<sub>6</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>- bis C<sub>6</sub>-Alkoxy.

30 Bevorzugte Diphenole der Formel sind beispielsweise Hydrochinon, Resorcin, 4,4'-Dihydroxydiphenyl, 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan, 2,4-Bis-(4-hydroxyphenyl)-2-methylbutan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan. Besonders bevorzugt sind 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan und 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan, sowie 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan.

Sowohl Homopolycarbonate als auch Copolycarbonate sind als Komponente B geeignet, bevorzugt sind neben dem Bisphenol A-Homopolymerisat die Copolycarbonate von Bisphenol A.

35 Die geeigneten Polycarbonate können in bekannter Weise verzweigt sein, und zwar vorzugsweise durch den Einbau von 0,05 bis 2,0 mol.-%, bezogen auf die Summe der eingesetzten Diphenole, an mindestens trifunktionellen Verbindungen, beispielsweise solchen mit drei oder mehr als drei phenolischen OH-Gruppen.

Als besonders geeignet haben sich Polycarbonate erwiesen, die relative Viskositäten  $\eta_{rel}$  von 1,10 bis 1,50, insbesondere von 1,25 bis 1,40 aufweisen. Dies entspricht mittleren Molekulargewichten  $M_w$  (Gewichtsmittelwert) von 10 000 bis 200 000, vorzugsweise von 20 000 bis 80 000.

40 Die Diphenole der allgemeinen Formel sind an sich bekannt oder nach bekannten Verfahren herstellbar.

Die Herstellung der Polycarbonate kann beispielsweise durch Umsetzung der Diphenole mit Phosgen nach dem Phasengrenzflächenverfahren oder mit Phosgen nach dem Verfahren in homogener Phase (dem sogenannten Pyridinverfahren) erfolgen, wobei das jeweils einzustellende Molekulargewicht in bekannter Weise durch eine entsprechende Menge an bekannten Kettenabbrechern erzielt wird. (Bezüglich polydiorganosiloxanhaltigen Polycarbonaten siehe beispielsweise DE-OS 33 34 782).

45 Geeignete Kettenabbrecher sind beispielsweise Phenol, p-t-Butylphenol aber auch langkettige Alkylphenole wie 4-(1,3-Tetramethylbutyl)-phenol, gemäß DE-OS 28 42 005 oder Monoalkylphenole oder Dialkylphenole mit insgesamt 8 bis 20 C-Atomen in den Alkylsubstituenten gemäß DE-A 35 06 472, wie p-Nonylphenyl, 3,5-di-t-Butylphenol, p-t-Octylphenol, p-Dodecylphenol, 2-(3,5-dimethyl-heptyl)-phenol und 4-(3,5-Dimethylheptyl)-phenol.

50 Halogenfreie Polycarbonate im Sinne der vorliegenden Erfindung bedeutet, daß die Polycarbonate aus halogenfreien Diphenolen, halogenfreien Kettenabbrechern und gegebenenfalls halogenfreien Verzweigern aufgebaut sind, wobei der Gehalt an untergeordneten ppm-Mengen an verseifbarem Chlor, resultierend beispielsweise aus der Herstellung der Polycarbonate mit Phosgen nach dem Phasengrenzflächenverfahren, nicht als halogenhaltig im Sinne der Erfindung anzusehen ist. Derartige Polycarbonate mit ppm-Gehalten an verseifbarem Chlor sind halogenfreie Polycarbonate im Sinne vorliegender Erfindung.

55 Als weitere geeignete Komponenten B) seien amorphe Polyestercarbonate genannt, wobei Phosgen gegen aromatische Dicarbonsäureeinheiten wie Isophthalsäure und/oder Terephthalsäureeinheiten, bei der Herstellung ersetzt wurde. Für nähere Einzelheiten sei an dieser Stelle auf die EP-A 711 810 verwiesen.

60 Weitere geeignete Copolycarbonate mit Cycloalkylresten als Monomereinheiten sind in der EP-A 365 916 beschrieben.

Weiterhin kann Bisphenol A durch Bisphenol TMC ersetzt werden. Derartige Polycarbonate sind unter dem Warenzeichen APEC HT® der Firma Bayer erhältlich.

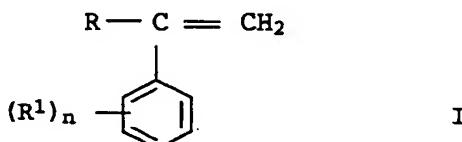
65 Ein oder eine Mischung unterschiedlicher Ppropfcopolymerisate werden als Komponente C) in den erfindungsgemäß Formmassen in Mengen von 1 bis 80 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Komponenten A bis F, eingesetzt. Bevorzugt erfindungsgemäß Formmassen enthalten von 2 bis 60, besonders bevorzugt von 5 bis 50 Gew.-%, mindestens eines Propfcopolymerisates C, welches verschieden von kautschukelastischen Polymerisaten F) ist.

Die Ppropfcopolymerisate C sind aufgebaut aus

c<sub>1</sub>) 40 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 50 bis 70 Gew.-% einer Ppropfgrundlage aus einem kautschukelastischen Polymeren auf der Basis von Alkylacrylaten mit 1 bis 8 C-Atomen im Alkylrest und mit einer Glasübergangstemperatur von unter 0°C

c<sub>2</sub>) 20 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 50 Gew.-% einer Propfaulage aus

c<sub>21</sub>) 60 bis 95 Gew.-%, bevorzugt 70 bis 85 Gew.-% Styrol oder substituierten Styrolen der allgemeinen Formel I



5

10

worin R einen C<sub>1</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkylrest, bevorzugt Methyl oder Ethyl, oder Wasserstoff bedeutet und R<sup>1</sup> einen C<sub>1</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkylrest, bevorzugt Methyl oder Ethyl, darstellt und n den Wert 1, 2 oder 3 hat oder deren Mischungen und

15

c<sub>22</sub>) 5. bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 30 Gew.-% mindestens eines ungesättigten Nitrils, bevorzugt Acrylnitril oder Methacrylnitril oder deren Mischungen.

Für die Ppropfgrundlage c<sub>1</sub> kommen Polymerisate in Betracht, deren Glasübergangstemperatur unterhalb 10°C, vorzugsweise unterhalb von 0°C, besonders bevorzugt unterhalb von -20°C liegt. Dies sind z. B. Elastomere auf der Basis von C<sub>1</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkylestern der Acrylsäure, die gegebenenfalls weitere Comonomere enthalten können.

20

Bevorzugt sind Ppropfgrundlagen c<sub>1</sub>, die aufgebaut sind aus

c<sub>11</sub>) 70 bis 99,9 Gew.-%, vorzugsweise 99 Gew.-% mindestens eines Alkylacrylates mit 1 bis 8 C-Atomen im Alkylrest, vorzugsweise n-Butylacrylat und/oder 2-Ethylhexylacrylat, insbesondere n-Butylacrylat als alleiniges Alkylacrylat

25

c<sub>12</sub>) 0 bis 30 Gew.-%, insbesondere 20 bis 30 Gew.-% eines weiteren copolymerisierbaren monoethylenisch ungesättigten Monomeren, wie Butadien, Isopren, Styrol, Acrylnitril, Methylmethacrylat oder Vinylmethylether oder deren Mischungen

30

c<sub>13</sub>) 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 4 Gew.-% eines copolymerisierbaren, polyfunktionellen, vorzugsweise bi- oder trifunktionellen, die Vernetzung bewirkenden Monomeren.

Als solche bi- oder polyfunktionellen Vernetzungsmonomeren c<sub>13</sub>) eignen sich Monomere, die vorzugsweise zwei, gegebenenfalls auch drei oder mehr, zur Copolymerisation befähigte ethylenische Doppelbindungen enthalten, die nicht in den 1,3-Stellungen konjugiert sind. Geeignete Vernetzungsmonomere sind beispielsweise Divinylbenzol, Diallylmaleat, Diallylfumarat, Diallylphthalat, Triallylcyanurat oder Triallylisocyanurat. Als besonders günstiges Vernetzungsmonomeres hat sich der Acrylsäureester des Tricyclodecenyalkohols erwiesen (vgl. DE-A 12 60 135).

35

Diese Art von Ppropfgrundlagen ist an sich bekannt und in der Literatur beschrieben, beispielsweise in der DE-A 31 49 358.

40

Von den Propfaulagen c<sub>2</sub> sind diejenigen bevorzugt, in denen c<sub>21</sub> Styrol oder  $\alpha$ -Methylstyrol oder deren Mischungen und bei c<sub>22</sub> Acrylnitril oder Methacrylnitril bedeutet. Als bevorzugte Monomerengemische werden vor allem Styrol und Acrylnitril oder  $\alpha$ -Methylstyrol und Acrylnitril eingesetzt. Die Propfaulagen sind erhältlich durch Copolymerisation der Komponenten c<sub>21</sub> und c<sub>22</sub>.

45

Die Ppropfgrundlage c<sub>1</sub> der Ppropfpolymerisate C), die aus den Komponenten c<sub>11</sub>, gegebenenfalls c<sub>12</sub>, und c<sub>13</sub> aufgebaut ist, wird auch als ASA-Kautschuk bezeichnet. Ihre Herstellung ist an sich bekannt und beispielsweise in der DE-A 28 26 925, der DE-A 31 49 358 und der DE-A 34 14 118 beschrieben.

Die Herstellung der Ppropfpolymerisate C kann beispielsweise nach der in der DE-PS 12 60 135 beschriebenen Methode erfolgen.

50

Der Aufbau der Propfaulage (Propfhülle) der Ppropfpolymerisate kann ein- oder zweistufig erfolgen.

Im Falle des einstufigen Aufbaus der Propfhülle wird ein Gemisch der Monomeren c<sub>21</sub> und c<sub>22</sub> in dem gewünschten Gew.-Verhältnis im Bereich 95 : 5 bis 50 : 50, vorzugsweise von 90 : 10 bis 65 : 35 in Gegenwart des Elastomeren c<sub>1</sub>, in an sich bekannter Weise (vgl. z. B. DE-OS 28 26 925), vorzugsweise in Emulsion, polymerisiert.

45

Im Falle eines zweistufigen Aufbaus der Propfhülle c<sub>2</sub> macht die 1. Stufe im allgemeinen 20 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise 25 bis 50 Gew.-%, bezogen auf c<sub>2</sub>, aus. Zu ihrer Herstellung werden vorzugsweise nur Styrol oder substituierte Styrole oder deren Mischungen (c<sub>11</sub>) verwendet.

55

Die 2. Stufe der Propfhülle macht im allgemeinen 30 bis 80 Gew.-%, insbesondere 50 bis 75 Gew.-%, jeweils bezogen auf c<sub>2</sub>, aus. Zu ihrer Herstellung werden Mischungen aus den Monomeren c<sub>21</sub> und den Nitrilen c<sub>22</sub> im Gewichtsverhältnis c<sub>21</sub>/c<sub>22</sub> von im allgemeinen 90 : 10 bis 60 : 40, insbesondere 80 : 20 bis 70 : 30 angewendet.

60

Die Bedingungen der Ppropfpolymerisation werden vorzugsweise so gewählt, daß Teilchengrößen von 50 bis 700 nm (d<sub>50</sub>-Wert der integralen Massenverteilung) resultieren. Maßnahmen hierzu sind bekannt und z. B. in der DE-OS 28 26 925 beschrieben.

Durch das Saatlatex-Verfahren kann direkt eine grobteilige Kautschukdispersion hergestellt werden.

Um möglichst zähe Produkte zu erzielen, ist es häufig von Vorteil, eine Mischung mindestens zweier Ppropfpolymerisate mit unterschiedlicher Teilchengröße zu verwenden.

65

Um dies zu erreichen, werden die Teilchen des Kautschuks in bekannter Weise, z. B. durch Agglomeration, vergrößert, so daß der Latex bimodal (50 bis 180 nm und 200 bis 700 nm) aufgebaut ist.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird eine Mischung aus zwei Ppropfpolymerisaten mit Teilchendurchmessern

# DE 199 56 539 A 1

( $d_{50}$ -Wert der integralen Massenverteilung) von 50 bis 180 nm bzw. 200 bis 700 nm im Gewichtsverhältnis 70 : 30 bis 30 : 70 eingesetzt.

Der chemische Aufbau der beiden Ppropolymerisate ist vorzugsweise derselbe, obwohl die Hülle des grobteiligen Ppropolymerates insbesondere auch zweistufig aufgebaut werden kann.

5 Mischungen aus der Komponente A und C, wobei letztere ein grob- und feinteiliges Ppropolymerat aufweisen, sind z. B. in der DE-OS 36 15 607 beschrieben. Mischungen aus der Komponente A und C, wobei letztere eine zweistufige Ppropfhülle aufweist, sind aus EP-A 111 260 bekannt.

10 Als Komponente D enthalten die erfundungsgemäßen Formmassen 1 bis 80 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Komponenten A bis F, mindestens eines Copolymerates auf der Basis von Styrol oder substituierten Styrolen und ungesättigten Nitrilen. Bevorzugte erfundungsgemäße Formmassen enthalten die Komponente D in Anteilen von 2 bis 60, insbesondere von 3 bis 50 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Komponenten A bis F.

15 Die Copolymerisate D sind erfundungsgemäß aus

d<sub>1</sub>) 60 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 70 bis 85 Gew.-% Styrol oder substituierten Styrolen der allgemeinen Formel I oder deren Mischungen und

15 d<sub>2</sub>) 5 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 30 Gew.-% mindestens eines ungesättigten Nitrils, bevorzugt Acrylnitril oder Methacrylnitril oder deren Mischungen

aufgebaut.

20 Die Copolymerisate D sind harzartig, thermoplastisch und kautschukfrei. Besonders bevorzugte Copolymerisate D sind solche aus Styrol und Acrylnitril, aus  $\alpha$ -Methylstyrol und Acrylnitril oder aus Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol und Acrylnitril. Es können auch mehrere der beschriebenen Copolymeren gleichzeitig eingesetzt werden.

25 Die Copolymerisate C sind an sich bekannt und lassen sich durch radikalische Polymerisation, insbesondere durch Emulsions-, Suspensions-, Lösungs- und Massepolymerisation herstellen. Sie weisen Viskositätszahlen im Bereich von 40 bis 160 auf, dies entspricht mittleren Molekulargewichten  $M_w$  (Gewichtsmittelwert) von 40 000 bis 2 000 000.

30 Als Komponente E enthalten die erfundungsgemäßen Formmassen 0,01 bis 10, vorzugsweise 0,2 bis 5 und insbesondere 0,5 bis 3 Gew.-% eines Epoxyharzes. Prinzipiell eignen sich alle Epoxyharze, deren Aufbau und Herstellung beispielsweise in B. Ellis, Chemistry and Technology of Epoxy-Resins, Blackie Academic & Professional, 1993 beschrieben sind.

35 Bevorzugte Epoxyharze sind solche der allgemeinen Formel II, die üblicherweise durch Kondensation von 2,2-Bis-(p-hydroxyphenylpropan Bisphenol A) und Epichlorhydrin erhältlich sind:

35

40

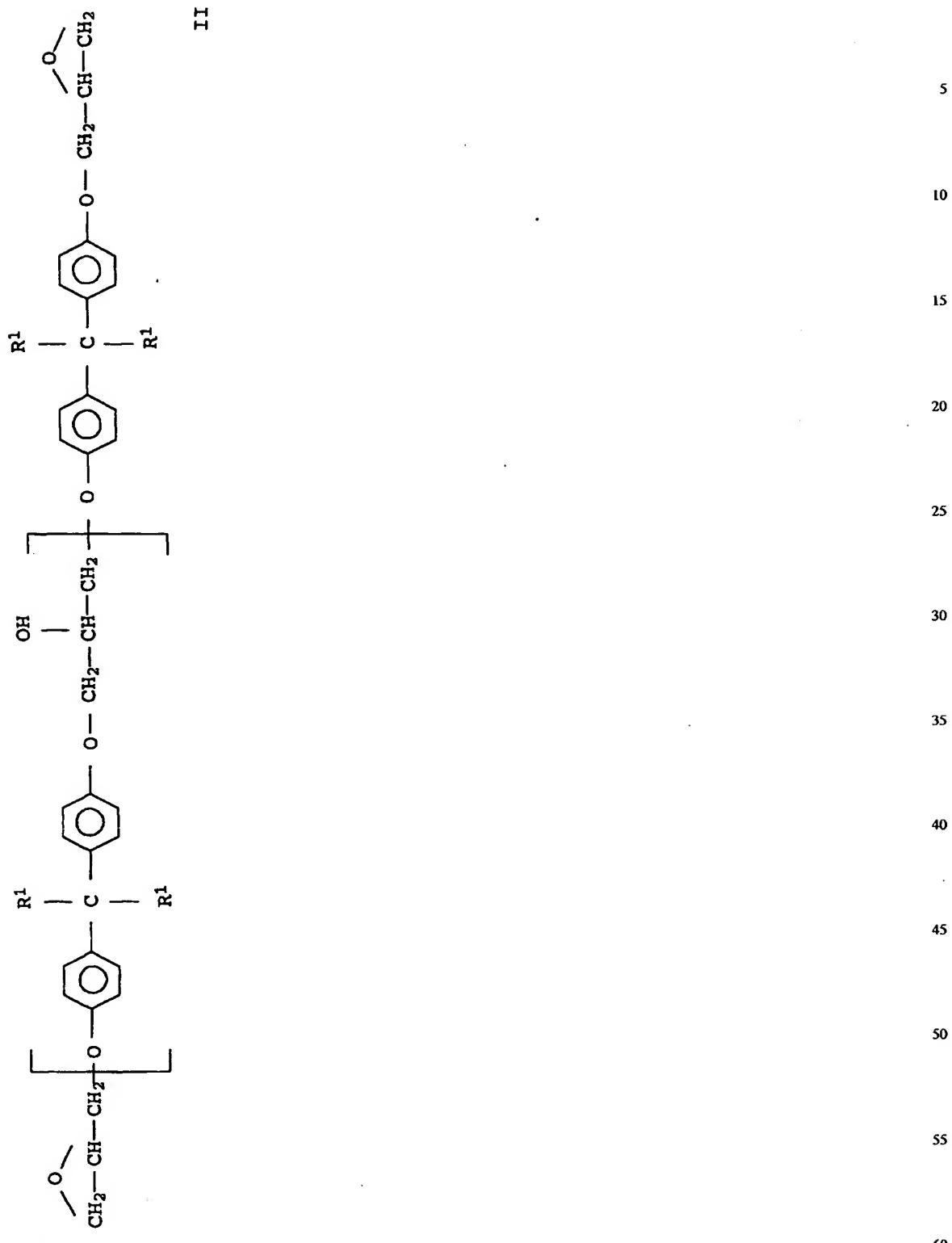
45

50

55

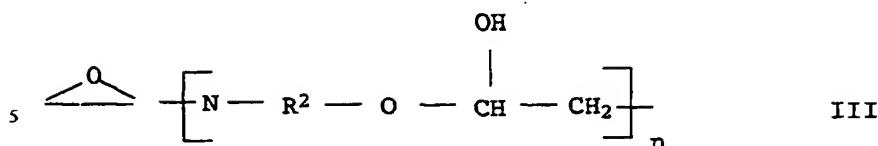
60

65



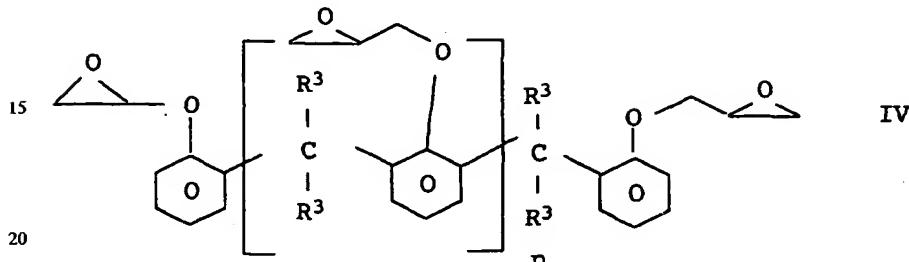
Epoxyharze weisen üblicherweise eine Epoxidzahl gemäß ISO 3001 von 1,5 bis 1,9, vorzugsweise 1,68 bis 1,75 auf. Der Erweichungspunkt gemäß DIN 51920 liegt vorzugsweise von 75 bis 100, insbesondere 82 bis 90°C. Die Schmelzviskosität gemäß DIN 5301 8 T1 bei 175°C beträgt vorzugsweise 250 bis 600, insbesondere 350 bis 480 mPas. 65

Weitere bevorzugte Epoxyharze sind solche der allgemeinen Formel III

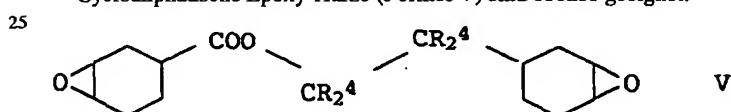


in der n die gleiche Bedeutung wie in II hat und R<sup>2</sup> einen Alkylrest mit 1 bis 16 C-Atomen bedeutet.  
Bevorzugte Reste R<sup>2</sup> sind Propyl und Butyl.

10 Ferner sind Epoxyharze der allgemeinen Formel IV geeignet



mit R<sup>3</sup> und n wie in Formel II definiert, wobei R<sup>3</sup> vorzugsweise Wasserstoff ist.  
Cycloaliphatische Epoxy-Harze (Formel V) sind ebenso geeignet:



30 in welcher R<sup>4</sup> für einen Alkylrest mit 1 bis 16 C-Atomen steht. Als weitere bevorzugte Harze seien Kondensationsprodukte von Alkoholen, insbesondere Diolen und/oder Bisphenolen mit Triglycidylisocyanurat erwähnt.  
Selbstverständlich können auch Mischungen eingesetzt werden, wobei das Mischungsverhältnis beliebig ist.

Als Komponente F) können die erfindungsgemäßen Formmassen 0 bis 80, insbesondere bis zu 50 Gew.-% weiterer Zusatzstoffe enthalten.

35 Als Komponente F) können die erfindungsgemäßen Formmassen 0 bis 5, insbesondere 0,01 bis 5, vorzugsweise 0,05 bis 3 und insbesondere 0,1 bis 2 Gew.-% mindestens eines Esters oder Amids gesättigter oder ungesättigter aliphatischer Carbonsäuren mit 10 bis 40, bevorzugt 16 bis 22 C-Atomen mit aliphatischen gesättigten Alkoholen oder Aminen mit 2 bis 40, vorzugsweise 2 bis 6 C-Atomen enthalten.

Die Carbonsäuren können 1- oder 2-wertig sein. Als Beispiele seien Pelargonsäure, Palmitinsäure, Laurinsäure, Margarinsäure, Dodecanäure, Behensäure und besonders bevorzugt Stearinsäure, Caprinsäure sowie Montansäure (Mischung von Fettsäuren mit 30 bis 40 C-Atomen) genannt.

Die aliphatischen Alkohole können 1- bis 4-wertig sein. Beispiele für Alkohole sind n-Butanol, n-Octanol, Stearylalkohol, Ethylenglykol, Propylenglykol, Neopentylglykol, Pentaerythrit, wobei Glycerin und Pentaerythrit bevorzugt sind.

Die aliphatischen Amine können 1- bis 3-wertig sein. Beispiele hierfür sind Stearylamin, Ethylenamin, Propylenamin, Hexamethyleniamin, Di(6-Aminohexyl)amin, wobei Ethylenamin und Hexamethyleniamin besonders bevorzugt sind. Bevorzugte Ester oder Amide sind entsprechend Glycerindistearat, Glycerintristearat, Ethylenamindistearat, Glycerinmonopalmitrat, Glycerintrilaurat, Glycerinmonobehenat und Pentaerythrittetraearat.

Es können auch Mischungen verschiedener Ester oder Amide oder Ester mit Amiden in Kombination eingesetzt werden, wobei das Mischungsverhältnis beliebig ist.

50 Weitere Zusatzstoffe F) sind beispielsweise in Mengen bis zu 40, vorzugsweise bis zu 30 Gew.-% kautschukelastische Polymerisate (oft auch als Schlagzähmodifizier, Elastomere oder Kautschuke bezeichnet), welche verschieden von C) sind.  
Ganz allgemein handelt es sich dabei um Copolymerisate die bevorzugt aus mindestens zwei der folgenden Monomeren aufgebaut sind: Ethylen, Propylen, Butadien, Isobuten, Isopren, Chloropren, Vinylacetat, Styrol, Acrylnitril und Acryl- bzw. Methacrylsäureester mit 1 bis 18 C-Atomen in der Alkoholkomponente.

55 Derartige Polymere werden z. B. in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Bd. 14/1 (Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961), Seiten 392 bis 406 und in der Monographie von C.B. Bucknall, "Toughened Plastics" (Applied Science Publishers, London, 1977) beschrieben.

Im folgenden werden einige bevorzugte Arten solcher Elastomeren vorgestellt.

60 Bevorzugte Arten von solchen Elastomeren sind die sog. Ethylen-Propylen-(EPM)- bzw. Ethylen-Propylen-Dien-(EPDM)-Kautschuke.

EPM-Kautschuke haben im allgemeinen praktisch keine Doppelbindungen mehr, während EPDM-Kautschuke 1 bis 20 Doppelbindungen/100 C-Atome aufweisen können.

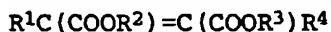
65 Als Dien-Monomere für EPDM-Kautschuke seien beispielsweise konjugierte Diene wie Isopren und Butadien, nicht-konjugierte Diene mit 5 bis 25 C-Atomen wie Penta-1,4-dien, Hexa-1,4-dien, Hexa-1,5-dien, 2,5-Dimethylhexa-1,5-dien und Octa-1,4-dien, cyclische Diene wie Cyclopentadien, Cyclohexadiene, Cyclooctadiene und Dicyclopentadien sowie Alkenylnorbornene wie 5-Ethyliden-2-norbornen, 5-Butyliden-2-norbornen, 2-Methylallyl-5-norbornen, 2-Isopropenyl-5-norbornen und Tricyclodiene wie 3-Methyl-tricyclo(5.2.1.0.2.6)-3,8-decadien oder deren Mischungen genannt. Bevor-

# DE 199 56 539 A 1

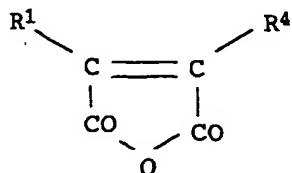
zugt werden Hexa-1,5-dien, 5-Ethylidennorbornen und Dicyclopentadien. Der Diengehalt der EPDM-Kautschuke beträgt vorzugsweise 0,5 bis 50, insbesondere 1 bis 8 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Kautschuks.

5 EPM- bzw. EPDM-Kautschuke können vorzugsweise auch mit reaktiven Carbonsäuren oder deren Derivaten gepfropft sein. Hier seien z. B. Acrylsäure, Methacrylsäure und deren Derivate, z. B. Glycidyl(meth)acrylat, sowie Maleinsäureanhydrid genannt.

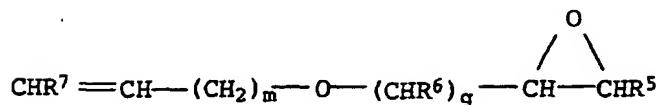
10 Eine weitere Gruppe bevorzugter Kautschuke sind Copolymeren des Ethylen mit Acrylsäure und/oder Methacrylsäure und/oder den Estern dieser Säuren. Zusätzlich können die Kautschuke noch Dicarbonsäuren wie Maleinsäure und Fumarsäure oder Derivate dieser Säuren, z. B. Ester und Anhydride, und/oder Epoxy-Gruppen enthaltende Monomere enthalten. Diese Dicarbonsäurederivate bzw. Epoxygruppen enthaltende Monomere werden vorzugsweise durch Zugabe von Dicarbonsäure- bzw. Epoxygruppen enthaltenden Monomeren der allgemeinen Formeln I oder II oder III oder IV zum Monomerengemisch in den Kautschuk eingebaut



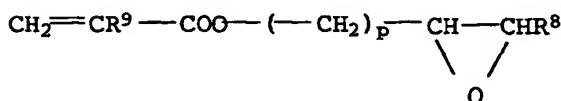
(I)



(II)



(III)



(IV)

wobei R<sup>1</sup> bis R<sup>9</sup> Wasserstoff oder Alkylgruppen mit 1 bis 6 C-Atomen darstellen und m eine ganze Zahl von 0 bis 20, g eine ganze Zahl von 0 bis 10 und p eine ganze Zahl von 0 bis 5 ist.

Vorzugsweise bedeuten die Reste R<sup>1</sup> bis R<sup>9</sup> Wasserstoff, wobei m für 0 oder 1 und g für 1 steht. Die entsprechenden Verbindungen sind Maleinsäure, Fumarsäure, Maleinsäureanhydrid, Allylglycidylether und Vinylglycidylether.

40 Bevorzugte Verbindungen der Formeln I, II und IV sind Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid und Epoxygruppen-enthaltende Ester der Acrylsäure und/oder Methacrylsäure, wie Glycidylacrylat, Glycidylmethacrylat und die Ester mit tertären Alkoholen, wie t-Butylacrylat. Letztere weisen zwar keine freien Carboxylgruppen auf, kommen in ihrem Verhalten aber den freien Säuren nahe und werden deshalb als Monomere mit latenten Carboxylgruppen bezeichnet.

45 Vorteilhaft bestehen die Copolymeren aus 50 bis 98 Gew.-% Ethylen, 0,1 bis 20 Gew.-% Epoxygruppen enthaltenden Monomeren und/oder Methacrylsäure und/oder Säureanhydridgruppen enthaltenden Monomeren sowie der restlichen Menge an (Meth)acrylsäureestern.

Besonders bevorzugt sind Copolymerisate aus

50 bis 98, insbesondere 55 bis 95 Gew.-% Ethylen, 0,1 bis 40, insbesondere 0,3 bis 20 Gew.-% Glycidylacrylat und/oder Glycidylmethacrylat, (Meth)acrylsäure und/oder Maleinsäureanhydrid, und

55 1 bis 45, insbesondere 10 bis 40 Gew.-% n-Butylacrylat und/oder 2-Ethylhexylacrylat.

Weitere bevorzugte Ester der Acryl- und/oder Methacrylsäure sind die Methyl-, Ethyl-, Propyl- und i- bzw. t-Butylester.

Daneben können auch Vinylester und Vinylether als Comonomere eingesetzt werden.

55 Die vorstehend beschriebenen Ethylenkopolymeren können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden, vorzugsweise durch statistische Copolymerisation unter hohem Druck und erhöhter Temperatur. Entsprechende Verfahren sind allgemein bekannt.

Selbstverständlich können auch Mischungen der vorstehend aufgeführten Kautschuktypen eingesetzt werden.

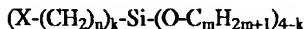
60 Als faser- oder teilchenförmige Füllstoffe seien Kohlenstofffasern, Glasfasern, Glaskugeln, amorphe Kieselsäure, Asbest, Calciumsilicat, Calciummetasilicat, Magnesiumcarbonat, Kaolin, Kreide, gepulverter Quarz, Glimmer, Bariumsulfat und Feldspat genannt, die in Mengen bis zu 50 Gew.-%, insbesondere 1 bis 40%, insbesondere 20 bis 35 Gew.-% eingesetzt werden.

65 Als bevorzugte faserförmige Füllstoffe seien Kohlenstofffasern, Aramid-Fasern und Kaliumtitanat-Fasern genannt, wobei Glasfasern als E-Glas besonders bevorzugt sind. Diese können als Rovings oder Schnittglas in den handelsüblichen Formen eingesetzt werden.

Die faserförmigen Füllstoffe können zur besseren Verträglichkeit mit dem Thermoplasten mit einer Silanverbindung oberflächlich vorbehandelt sein.

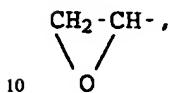
# DE 199 56 539 A 1

Geeignete Silanverbindungen sind solche der allgemeinen Formel



5 in der die Substituenten folgende Bedeutung haben:

X NH<sub>2</sub><sup>-</sup>,



HO<sup>-</sup>,

n eine ganze Zahl von 2 bis 10, bevorzugt 3 bis 4,  
m eine ganze Zahl von 1 bis 5, bevorzugt 1 bis 2,

15 k eine ganze Zahl von 1 bis 3, bevorzugt 1.

Bevorzugte Silanverbindungen sind Aminopropyltrimethoxsilan, Aminobutyltrimethoxsilan, Aminopropyltrichoxsilan, Aminobutyltrioxsilan sowie die entsprechenden Silane, welche als Substituent X eine Glycidylgruppe enthalten.

Die Silanverbindungen werden im allgemeinen in Mengen von 0,05 bis 5, vorzugsweise 0,5 bis 1,5 und insbesondere

20 0,8 bis 1 Gew.-% (bezogen auf F) zur Oberflächenbeschichtung eingesetzt.

Geeignet sind auch nadelförmige mineralische Füllstoffe.

Unter nadelförmigen mineralischen Füllstoffen wird im Sinne der Erfindung ein mineralischer Füllstoff mit stark ausgeprägtem nadelförmigen Charakter verstanden. Als Beispiel sei nadelförmiger Wollastonit genannt. Vorzugsweise weist das Mineral ein L/D-(Länge/Durchmesser)-Verhältnis von 8 : 1 bis 35 : 1, bevorzugt von 8 : 1 bis 11 : 1 auf. Der mineralische Füllstoff kann gegebenenfalls mit den vorstehend genannten Silanverbindungen vorbehandelt sein; die Vorbehandlung ist jedoch nicht unbedingt erforderlich.

Als weitere Füllstoffe seien Kaolin, calcinierter Kaolin, Wollastonit, Talkum und Kreide genannt.

Als Komponente F) können die erfundungsgemäßen thermoplastischen Formmassen übliche Verarbeitungshilfsmittel wie Stabilisatoren, Oxidationsverzögerer, Mittel gegen Wärmezersetzung und Zersetzung durch ultraviolettes Licht, Gleit- und Entformungsmittel, Färbemittel wie Farbstoffe und Pigmente, Flammenschutzmittel, Keimbildungsmittel, Weichmacher usw. enthalten.

Als UV-Stabilisatoren, die im allgemeinen in Mengen bis zu 2 Gew.-%, bezogen auf die Formmasse, verwendet werden, seien verschiedene substituierte Resorcine, Salicylate, Benzotriazole und Benzophenone genannt.

30 Es können anorganische Pigmente, wie Ultramarinblau, Eisenoxid und Ruß, weiterhin organische Pigmente, wie Phthalocyanine, Chinacridone, Perylene sowie Farbstoffe, wie Nigrosin und Anthrachinone als Farbmittel zugesetzt werden.

Als Keimbildungsmittel können Natriumphenylphosphinat, Aluminiumoxid, Siliziumdioxid sowie bevorzugt Talkum eingesetzt werden.

35 Weitere Gleit- und Entformungsmittel, welche üblicherweise in Mengen bis zu 1 Gew.-% eingesetzt werden, sind bevorzugt langkettige Fettsäuren (z. B. Stearinsäure oder Behensäure), deren Salze (z. B. Ca- oder Zn-Stearat) oder Montanwachse (Mischungen aus geradkettigen, gesättigten Carbonsäuren mit Kettenlängen von 28 bis 32 C-Atomen) sowie niedermolekulare Polyethylen- bzw. Polypropylenwachse.

Als Beispiele für Weichmacher seien Phthalsäurediorthoester, Phthalsäuredibenzylester, Phthalsäurebutylbenzylester, Kohlenwasserstofföle, N-(n-Butyl)benzolsulfonamid genannt.

40 Die erfundungsgemäßen Formmassen können noch 0 bis 2 Gew.-% fluorhaltige Ethylenpolymerisate enthalten. Hierbei handelt es sich um Polymerisate des Ethylen mit einem Fluorgehalt von 55 bis 76 Gew.-%, vorzugsweise 70 bis 76 Gew.-%.

Beispiele hierfür sind Polytetrafluorethylen (PTFE), Tetrafluorethylen-hexafluorpropylen-Copolymere oder Tetrafluorethylen-Copolymerisate mit kleineren Anteilen (in der Regel bis zu 50 Gew.-%) copolymerisierbarer ethylenisch ungesättigter Monomerer. Diese werden z. B. von Schildknecht in "Vinyl and Related Polymers", Wiley-Verlag, 1952, Seite 484 bis 494 und von Wall in "Fluorpolymers" (Wiley Interscience, 1972) beschrieben.

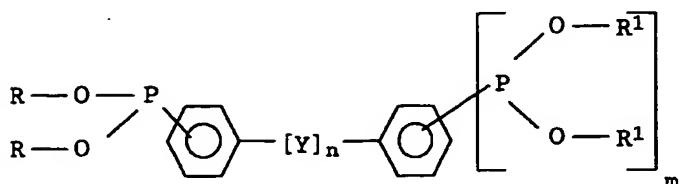
Diese fluorhaltigen Ethylenpolymerisate liegen homogen verteilt in den Formmassen vor und weisen bevorzugt eine Teilchengröße d<sub>50</sub> (Zahlenmittelwert) im Bereich von 0,05 bis 10 µm, insbesondere von 0,1 bis 5 µm auf. Diese geringen Teilchengrößen lassen sich besonders bevorzugt durch Verwendung von wässrigen Dispersionen von fluorhaltigen Ethylenpolymerisaten und deren Einarbeitung in eine Polyester-Schmelze erzielen.

Eine weitere bevorzugte Gruppe von Schmiermitteln sind Ethylenoxid/Propylenoxid-Copolymere.

55 Die Herstellung der Ethylenoxid/Propylenoxid-Copolymere erfolgt allgemein durch ionische Polymerisation und ist bei N. Schönfeldt, "Grenzflächenaktive Ethylenoxid-Addukte", Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH, Stuttgart 1976, S. 53 ff, beschrieben. Zur Herstellung der X-Y-X Copolymere wird üblicherweise zunächst ein mittelständiger Propylenoxidblock Y polymerisiert, an dessen beiden Enden je ein Block aus Ethylenoxideinheiten angelagert wird. Die Molgewichte an dieser Blockcopolymeren betragen allgemein von 1000 bis 15000 g/mol, der Anteil an Ethylenoxid beträgt in der Regel von 2 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise von 5 bis 85 Gew.-%. Darüber hinaus können auch Produkte mit einem Mittelblock aus Polyethylenglykol (Y-X-Y) verwendet werden. In diesem Fall beträgt der Anteil an Polyethylenglykol üblicherweise von 5 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise von 7,5 bis 75 Gew.-%, die Molekulargewichte betragen in der Regel von 1000 bis 15000 g/mol. Die Molekulargewichte (Zahlenmittel) dieser Verbindungen werden nach DIN 53240 aus der OH-Zahl bestimmt.

60 Insbesondere bevorzugte Zusatzstoffe F) sind anorganische und organische Umesterungsinhibitoren, welche in Mengen von 0,01 bis 5, vorzugsweise von 0,05 bis 2 Gew.-% in den erfundungsgemäßen Formmassen enthalten sein können.

Geeignete organische Phosphonite sind solche der allgemeinen Formel



5

worin

m 0 oder 1,

n 0 oder 1,

y eine Sauerstoff-Schwefel- oder 1,4-Phenylen-Brücke oder ein Brückenglied der Formel  $-CH(R^2)-$ ; alle R-O- und R'-O- Gruppen unabhängig voneinander, den Rest eines aliphatischen, alicyclischen oder aromatischen Alkohols der bis zu drei Hydroxylgruppen enthalten sein kann, wobei jedoch die Hydroxylgruppen nicht so angeordnet sind, daß sie Teile eines Phosphor-enthaltenden Ringes sein können (als monovalente R-O-Gruppen bezeichnet),

oder je zwei an ein Phosphoratom gebundene R-O- bzw. R'-Gruppen, jeweils unabhängig voneinander zusammen den Rest eines aliphatischen, alicyclischen oder aromatischen Alkohols mit insgesamt bis zu drei Hydroxylgruppen (als bivalente R-O- bzw. R'-O-Gruppen bezeichnet),

R<sup>2</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl oder eine Gruppe der Formel COOR<sup>3</sup> und

R<sup>3</sup> C<sub>1-8</sub>-Alkyl bedeuten.

10

Bevorzugt ist mindestens eine R-O- und mindestens R'-O-Gruppe, ein Phenolrest, welcher in 2-Stellung eine sterisch gehinderte Gruppe, insbesondere t-Butylreste, trägt.

Besonders bevorzugt ist Tetrakis-(2,4-di-tert.-butylphenyl)-biphenyl-diphosphonit, welches als Irgaphos<sup>®</sup> PEPQ der Firma Ciba Geigy AG im Handel erhältlich ist.

15

Bevorzugt Ausführungsformen und Verfahren zur Herstellung derartiger Verbindungen sind der DE-A-40 01 397 zu entnehmen.

20

Geeignete anorganische Umesterungsstabilisatoren sind z. B. in der US 5 674 928 beschrieben. Als besonders geeignet seien saure Salze der Phosphorsäure wie z. B. Monozinkphosphat, Calciumdihydrogenphosphat, Natriumdihydrogenphosphat und Kaliumdihydrogenphosphat genannt. Daneben können auch Phosphate wie z. B. Zn-Phosphat und Kupfer-Phosphat verwendet werden. Geeignet sind auch andere Metallphosphate mit Metallen der ersten und zweiten Nebengruppe. Daneben können auch P-enthaltende Säuren wie z. B. Phosphorsäure, Phosphorige Säure, Polyphosphorige Säure oder Hypophosphorsäure Verwendung finden. Geeignete Verbindungen sind z. B. Na<sub>3</sub>HP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, K<sub>2</sub>H<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, K<sub>2</sub>H<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> und Na<sub>2</sub>H<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

30

Die erfundungsgemäßen thermoplastischen Formmassen können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden, in dem man die Ausgangskomponenten in üblichen Mischvorrichtungen wie Schneckenextrudern, Brabender-Mühlen oder Banbury-Mühlen mischt und anschließend extrudiert. Nach der Extrusion kann das Extrudat abgekühlt und zerkleinert werden. Es können auch einzelne Komponenten vorgemischt werden und dann die restlichen Ausgangsstoffe einzeln und/oder ebenfalls gemischt hinzugegeben werden. Die Mischtemperaturen liegen in der Regel bei 230 bis 290°C.

35

Nach einer bevorzugten Arbeitsweise können die Komponenten B) bis E) sowie gegebenenfalls übliche Zusatzstoffe F) mit einem Polyesterpräpolymeren gemischt, konfektioniert und granuliert werden. Das erhaltene Granulat wird in fester Phase anschließend unter Inertgas kontinuierlich oder diskontinuierlich bei einer Temperatur unterhalb des Schmelzpunktes der Komponente A) bis zur gewünschten Viskosität kondensiert.

40

Die erfundungsgemäßen thermoplastischen Formmassen zeichnen sich durch eine gute Kombination von Dauergerätschaftsbeständigkeit, Zähigkeit, Fließfähigkeit und Schmelzestabilität aus. Sie eignen sich zur Herstellung von Fasern, Folien und Formkörpern, insbesondere für Anwendungen im KFZ-Bereich und Elektronikbereich sowie als Haushaltsartikel und medizinisch technische Geräte.

45

### Beispiele

50

#### Komponente A

Polybutylenterephthalat mit einer Viskositätszahl von 130 ml/g und einem Carboxylendgruppengehalt von 34 mval/kg (Ultradur<sup>®</sup> B 4500 der BASF AG) (VZ gemessen in 0,5 gew.-%iger Lösung aus Phenol/o-Dichlorbenzol), 1 : 1-Mischung bei 25°C gemäß ISO 1628.

55

#### Komponente B

60

Polycarbonat auf Basis von Bisphenol A, z. B. Lexan<sup>®</sup> 161 der General Electric, charakterisiert durch eine Viskositätszahl von 61 ml/g (gemessen in 0,5 gew.-%iger CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Lösung bei 23°C).

65

C/1 Ein feinteiliges Ppropfpolymersat, hergestellt aus

γ) 16 g Butylacrylat und 0,4 g Tricyclodecenyacrylat, die in 150 g Wasser unter Zusatz von 1 g des Natriumsalzes einer C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Paraffinsulfonsäure, 0,3 g Kaliumpersulfat, 0,3 g Natriumhydrogencarbonat und 0,15 g Natriumpyrophosphat unter Röhren auf 60°C erwärmt wurden. 10 Minuten nach dem Anspringen der Polymerisationsreaktion wurden innerhalb von 3 Stunden eine Mischung aus 82 g Butylacrylat und 1,6 g Tricyclodenylacrylat zugegeben. Nach Beendigung der Monomerzugabe wurden noch eine Stunde gerührt. Der enthaltene Latex des vernetzten Butylacrylat-Polymerisats hatte einen Feststoffgehalt von 40 Gew.-%, die mittlere Teil-

# DE 199 56 539 A 1

chenglöe (Gewichtsmittel) wurde zu 76 nm ermittelt und die Teilchenglöenverteilung war eng (Quotient Q = 0,29).

5  $\gamma_2$ ) 150 g des nach  $\gamma_1$ ) erhaltenen Polybutylacrylat-Latex wurde mit 40 g eine Mischung aus Styrol und Acrylnitril (Gewichtsverhältnis 75 : 25) und 60 g Wasser gemischt und unter Rühren nach Zusatz von weiteren 0,03 g Kaliumpersulfat und 0,05 g Lauroylperoxid 4 Stunden auf 65°C erhitzt. Nach Beendigung der Ppropf-mischpolymerisation wurde das Polymerisationsprodukt mittels Calciumchloridlösung bei 95°C aus der Dispersion gefällt, mit Wasser gewaschen und im warmen Luftstrom getrocknet. Der Ppropfgrad des Ppropf-mischpolymerats betrug 35%, die Teilchenglöe 91 nm.

C/2 Ein grobteiliges Ppropfpolymersat, das folgendermaßen hergestellt wurde:

10  $\gamma_3$ ) Zu einer Vorlage aus 1,5 g des nach  $\gamma_1$ ) hergestellten Latex wurden nach Zugabe von 50 g Wasser und 0,1 g Kaliumpersulfat im Verlauf von 3 Stunden einerseits eine Mischung aus 49 g Butylacryl und 1 g Tricyclodecylacrylat und andererseits eine Lösung von 0,5 g des Natriumsalzes einer C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Paraffinsulfinsäure in 25 g Wasser bei 60°C zugegeben. Anschließend wurden 2 Stunden nachpolymerisiert. Der erhaltene Latex des vernetzten Butylacrylat-Polymerats hatte einen Feststoffgehalt von 40%. Die mittlere Teilchenglöe (Gewichtsmittel des Latex) wurde zu 430 nm ermittelt, die Teilchenglöenverteilung war eng (Q = 0,1).

15  $\gamma_4$ ) 150 g des nach  $\gamma_1$ ) hergestellten Latex wurden mit 20 g Styrol und 60 g Wasser gemischt und unter Rühren nach Zusatz von weiteren 0,03 g Kaliumpersulfat und 0,05 g Lauroylperoxid 3 Stunden auf 65°C erhitzt. Die bei dieser Ppropf-mischpolymerisation erhaltene Dispersion wurde dann mit 20 g eines Gemisches aus Styrol und Acrylnitril im Gewichtsverhältnis 75 : 25 weitere 4 Stunden polymerisiert. Das Reaktionsprodukt wurde dann mittels einer Calciumchloridlösung bei 95°C aus der Dispersion ausgefällt, abgetrennt, mit Wasser gewaschen und im warmen Luftstrom getrocknet. Der Ppropfgrad des Ppropf-mischpolymerats wurde zu 35% ermittelt; die mittlere Teilchenglöe der Latexteilchen betrug 510 nm.

20 D) Ein Copolymerisat aus Styrol und Acrylnitril im Gew.-Verhältnis 80 : 20 mit einer Viskositätszahl von 83 ml/g (gemessen an einer 0,5 gew.-%igen Lösung in Dimethylformamid bei 23°C), hergestellt durch kontinuierliche Lösungspolymerisation nach einem Verfahren wie es beispielsweise im Kunststoff-Handbuch, Vieweg-Daumiller, Band V (Polystyrol), Carl-Hanser-Verlag, München 1969, Seite 124, Zeilen 12ff, beschrieben ist.

30

35

40

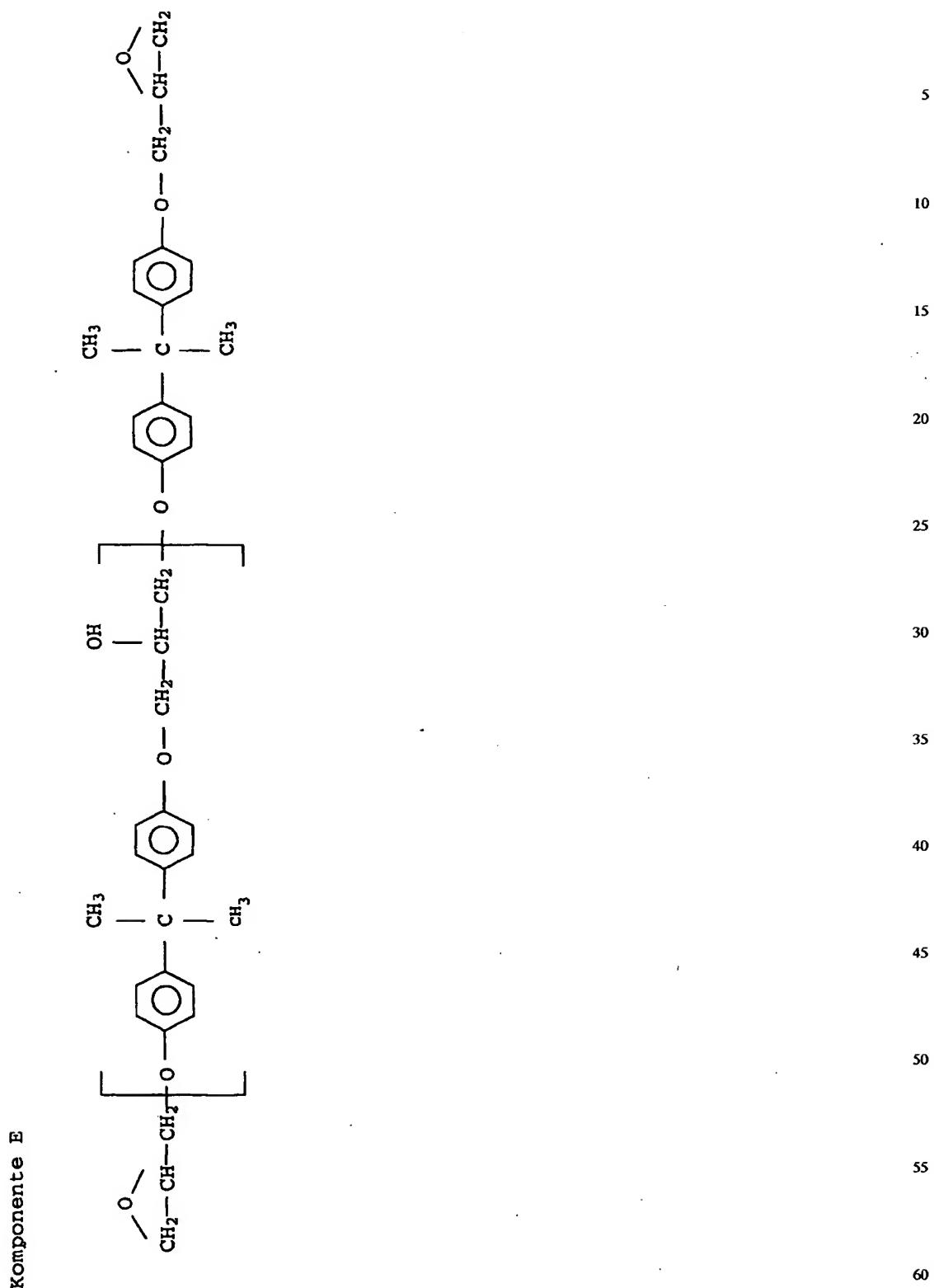
45

50

55

60

65



Epoxidzahl 1,68 bis 1,75 eg/kg

Komponente F/1

Glasfasern mit einer Epoxysilanschicht

65

# DE 199 56 539 A 1

## Komponente F/2

Irgaphos® PEPQ der Firma Ciba Geigy Spezialitätenchemie GmbH (Tetrakis-(2,4-di-tert.-Butylphenyl)-4,4'-diphenyl-diphosphonit)

5

### Herstellung und Prüfung der Formmassen

Zum Mischen der Komponenten A) bis F) wurde ein Zweiwellenextruder verwendet (250°C Gehäusetemperatur). Die Schmelze wurde durch ein Wasserbad geleitet und granuliert. Die Probekörper wurden bei einer Massestemperatur von 260°C hergestellt.

10 Des Weiteren wurden die mechanischen Eigenschaften an mittels Spritzguß hergestellten Proben (Massestemperatur: 260°C/Werkzeugtemp. 80°C) bestimmt. Die Wärmeformbeständigkeit wurde nach HDT B ermittelt. Die Schlagzähigkeit der Produkte wurde an ISO-Stäben nach ISO 179 1 eU bestimmt. Zur Charakterisierung der Temperaturbeständigkeit wurden Zugstäbe und ISO-Stäbe für 500 h bei 120°C gelagert. Nach 100, 250 und 500 h wurden Proben entnommen 15 und untersucht (Zugversuch nach ISO 527 und Schlagzähigkeitsversuch nach ISO 179 1 eU).

Die Zusammensetzungen der Formmassen und die Ergebnisse der Prüfungen sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1

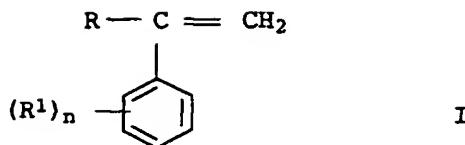
20 Beispiel Komponenten in Gew.-%	V1	1	V2	2	V3	3
A	58	57,3	58	57,3	47,8	47,2
B	-	-	-	-	10	9,9
C1	5,5	5,4	2,5	2,4	5,5	5,4
C2	5,5	5,4	2,5	2,4	5,5	5,4
D	11	10,9	17	16,9	11	10,9
E	-	1	-	1	-	1
F1	20	20	20	20	20	20
35 F2	-	-	-	-	0,2	0,2
HDT B (°C)	210	209	213	211	197	196
an (kJ/m <sup>2</sup> )	52	55	52	53	64	67
40 nach 100 h	48	51	38	41	57	62
nach 250 h	44	50	37	40	52	61
45 nach 500 h	43	49	35	40	47	60
Reißfestigkeit (MPa)	104	105	115	116	100	101
nach 100 h	105	104	114	117	98	99
50 nach 250 h	104	104	113	117	97	98
nach 500 h	104	104	113	117	97	98

### V: Vergleichsversuche

55

#### Patentansprüche

1. Thermoplastische Formmassen, enthaltend als wesentliche Komponenten
  - A) 2 bis 97,9 Gew.-% mindestens eines Polyesters
  - B) 0 bis 95,9 Gew.-% mindestens eines Polycarbonats
  - C) 1 bis 80 Gew.-% mindestens eines Ppropfpolymersats, aufgebaut aus
    - c<sub>1</sub>) 40 bis 80 Gew.-% einer Ppropfgrundlage aus einem kautschukelastischen Polymeren auf Basis von Alkylacrylaten mit 1 bis 8 C-Atomen im Alkylrest und mit einer Glasübergangstemperatur von unter 10°C
    - c<sub>2</sub>) 20 bis 60 Gew.-% einer Ppropfaulage aus
    - c<sub>21</sub>) 60 bis 95 Gew.-% Styrol oder substituierten Styrolen der allgemeinen Formel I



5

worin R einen Alkylrest mit 1 bis 8 C-Atomen oder ein Wasserstoffatom und R<sup>1</sup> einen Alkylrest mit 1 bis 8 C-Atomen darstellen und n den Wert 1, 2 oder 3 hat und  
 c<sub>22</sub>) 5 bis 40 Gew.-% mindestens eines ungesättigten Nitrils,

10

D) 1 bis 80 Gew.-% eines Copolymerisats aus

- d<sub>1</sub>) 60 bis 95 Gew.-% Styrol oder substituierten Styrolen der allgemeinen Formel I oder deren Mischungen
- d<sub>2</sub>) 5 bis 40 Gew.-% mindestens eines ungesättigten Nitrils,

E) 0,1 bis 10 Gew.-% eines Epoxyharzes

F) 0 bis 80 Gew.-% weiterer Zusatzstoffe, wobei die Summe der Gewichtsprozente der Komponenten A) bis F) 100% ergibt.

2. Thermoplastische Formmassen nach Anspruch 1, enthaltend mindestens ein Polyalkylenterephthalat mit 2 bis 10 C-Atomen im Alkoholteil als Komponente A).

3. Thermoplastische Formmassen nach den Ansprüchen 1 oder 2, in denen die Komponente E) aus Verbindungen der allgemeinen Formel II,

25

30

35

40

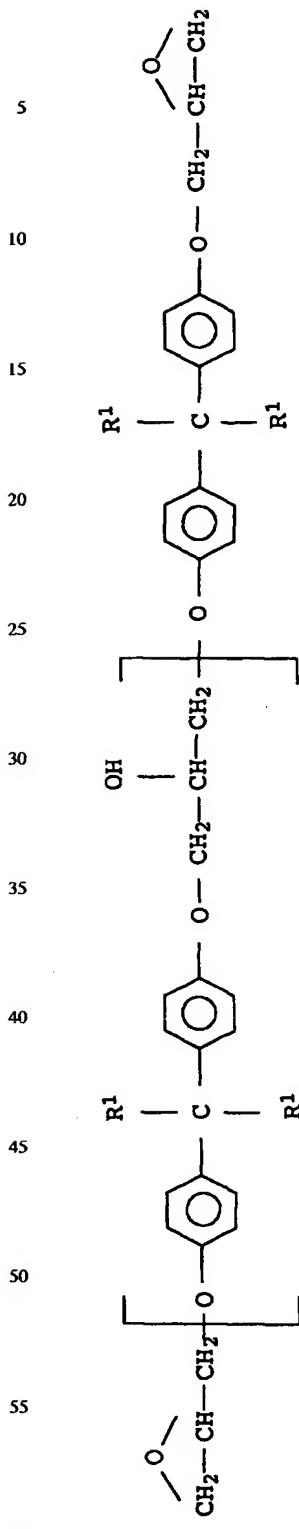
45

50

55

60

65



wohui

$R^1$  einen Wasserstoffrest, einen Alkylrest mit 1 bis 16 C-Atomen und  $n$  2 bis 50 bedeuten

4. Thermoplastische Formmassen nach den Ansprüchen 1 bis 3, in denen die Komponente E) eine Epoxidzahl gemäß ISO 3001 von 1,5 bis 1,9 aufweist.

65 5. Verwendung der Formmassen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4 zur Herstellung von Formkörpern, Folien oder Fasern.

6. Formkörper, Folien oder Fasern, erhältlich aus den Formmassen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4.